

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

LIQUID CRYSTALLINE POLYMERIC FILM

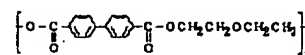
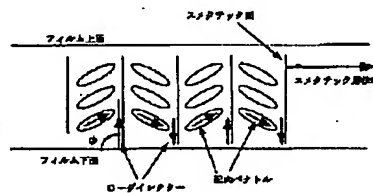
[71] Applicant: NIPPON OIL CO LTD

[72] Inventors: WATANABE JUNJI

[21] Application No.: JP09217229

[22] Filed: 19970812

[43] Published: 19990305

[Go to Fulltext](#)

[57] Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new product useful for optical, dynamic applications or the like by using a liquid crystalline polymer having a fixed oriented structure in a smectic CA (SCA) phase. **SOLUTION:** This film comprises a liquid crystalline polymer having a fixed oriented structure in an SCA phase having a phase structure in which the tilt direction of a mesogen alternately faces the opposite directions between the adjacent layers and is obtained by regulating an angle ϕ between a C-director meaning a unit vector facing the same direction as the vector obtained by projecting an orientation vector onto a smectic plane and the film plane so as not to be 0° . The angle ϕ is preferably $\geq 60^\circ$. A main chain type liquid crystalline polymer is preferred as the liquid crystalline polymer. Above all, a polyimide and a polyester are preferred. For example, a liquid crystalline polymer represented by the formula is cited. The objective product is obtained by carrying out a drawing treatment of, e. g. a liquid crystalline polymer manifesting the SCA phase in a temperature region assuming the isotropic state thereof and then cooling the drawn polymer.

[51] Int'l Class: C08L10112 C09K01938 G02B00104 G02B00108
G02F00113

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60972

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 101/12

C 0 8 L 101/12

C 0 9 K 19/38

C 0 9 K 19/38

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

1/08

1/08

G 0 2 F 1/13

5 0 0

G 0 2 F 1/13

5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-217229

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月12日

(71) 出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 渡辺 順次

神奈川県茅ヶ崎市今宿749-85

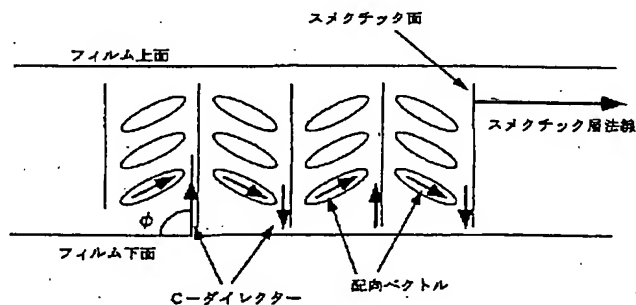
(74) 代理人 弁理士 斉藤 武彦 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液晶性高分子フィルム

(57) 【要約】

【課題】 光学用途、力学用途などに有用な新規な液晶性高分子フィルムを提供する。

【解決手段】 S_{ca}相における配向構造を固定化した液晶性高分子からなるフィルムであって、該配向構造が液晶性高分子のC-ダイレクターとフィルム平面との為す角度が0度でない液晶性高分子フィルム。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 S_{CA} 相における配向構造を固定化した液晶性高分子からなるフィルムであつて、該配向構造が液晶性高分子のC-ダイレクターとフィルム平面との為す角度が0度でないことを特徴とする液晶性高分子フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的用途、力学的用途として有用な液晶性高分子フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】液晶性高分子フィルムは、液晶の相構造・配向構造に起因する特異な光学的、力学的性質により様々な光学用途、力学用途などに用いられている。このような液晶性高分子フィルムは、液晶分子の相構造・配向構造によってフィルム特性が異なる。液晶性高分子を相構造で分類すると、ネマチック、コレステリック、スメクチックおよびディスコチック液晶の4種類が一般的に知られている。液晶性高分子フィルムは、これら相構造に特有の性質を利用して様々な用途に用いられている。例えば特開平3-291601号公報には、ネマチック液晶性高分子からなるフィルムを $\lambda/4$ 板など位相差板に用いる技術が開示されている。また特開平3-87720号公報には、コレステリック液晶性高分子からなるフィルムを液晶表示素子用補償板として用いる技術が開示されている。さらにスメクチック液晶性高分子からなるフィルムは、特開平1-65124号公報に見られるように光学フィルターなどの用途があることが知られている。上記のように液晶性高分子フィルムは、その相構造により様々な特性を示す。また該フィルムは、各液晶相構造における液晶分子の並び方、すなわち配向構造によっても異なった特性を示す。このため液晶性高分子においては、従来知られたいなかった液晶相構造・配向構造を形成したフィルムは、新たな液晶性高分子フィルムの用途を創出するものであり、そのような液晶性高分子フィルムの開発が強く望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は上記課題に鑑み、スメクチック液晶性高分子を用いた新たな液晶性高分子フィルムの開発を試みた。スメクチック液晶は、低分子の液晶化合物においては大きく分類するとスメクチックA (S_A) 相、 S_B 相、 S_C 相、 S_D 相から S_L までの数多くの相構造 (配向構造) が一般的に知られている。しかしながら液晶性高分子においては、数種類の相構造 (配向構造) しか知られていない。特に該液晶性高分子の相構造を固定化したフィルムとしては、特開昭64-65124号公報にカイラルスメクチックC相を固定化した光学フィルターが開示されている程度であり、ほとんど知られていない状況にある。そこで本発明者は、新たな液晶性高分子フィルムを開発するにあつ

り、スメクチック液晶の中でもその相構造 (配向構造) が特異なスメクチックC相 (S_{CA}) 相を示す液晶性高分子に着目した。 S_{CA} 相は、 S_C 相と同様に層状構造を持ち、液晶のダイレクターがスメクチック層法線から傾いて配向しており、なおかつ隣接するスメクチック層間で液晶分子の傾く方向が交互に逆方向を向くという特異な相構造 (配向構造) である。本発明者は鋭意研究を重ねた結果、遂に S_{CA} 相構造を示す液晶性高分子をフィルム化し、該相構造における液晶分子の配向構造を三次元的に制御・固定化したフィルムを発明するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、 S_{CA} 相での配向構造を固定化した液晶性高分子からなるフィルムであつて、該配向構造が液晶性高分子のC-ダイレクターとフィルム平面との為す角度が0度でないことを特徴とする液晶性高分子フィルムに関する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の液晶性高分子フィルムは、スメクチックCA (S_{CA}) 相を示す液晶性高分子から実質的に形成される。本発明でいう S_{CA} 相とは、Jpn. J. Appl. Phys., 28, L1265 (1989)などに記載されている液晶相構造 (配向構造) を指す。なお、Macromolecules, 21, 278 (1988), 同, 22, 4083 (1989), Liquid Crystals, 13, 455 (1993), Polym. J. (Japan), 24, 597 (1992), J. Phys. II (France), 2, 1237 (1992)など一部の文献には S_{C2} と記載される場合もある配向構造である。

【0006】 S_{CA} 相は、スメクチック液晶が形成する数多く存在する液晶相構造 (配向構造) の一形態であり、液晶分子が相構造を形成している。この時、図1(a)の様に全てのメソゲンが同一方向にチルトしたものは一般にスメクチックC (S_C) 相 (配向構造) と称される。一方本発明で言う S_{CA} 相は、図1(b)に示すようにメソゲンのチルト方位が隣接層間で交互に逆方向を向いた構造を形成している。図1において、配向ベクトルとは分子の配向方向を示す単位ベクトルを意味する。またC-ダイレクターとは、配向ベクトルをスメクチック面へ投影してなるベクトルと同一方向を向く単位ベクトルを意味するものである。さらにチルト角 (θ) とは、スメクチック層法線と配向ベクトルとのなす角度である。

【0007】本発明の液晶性高分子フィルムは、C-ダイレクターとフィルム平面とのなす角度 (ϕ) がゼロ度ではなく、絶対値として通常10度以上、好ましくは30度以上、より好ましくは60度以上である。また図2に示したように、 ϕ が90度となる相構造 (配向構造) も本発明に含まれる。なお、該構造におけるスメクチック層法線はフィルム面内にある。また該液晶性高分子フ

イルムのチルト角 (θ) は、通常10～80度、好ましくは30～70度の範囲である。次に、本発明に用いる液晶性高分子について説明する。該液晶性高分子は、 S_{CA} 相を示すものであれば特に制限されない。例えば主鎖型、側鎖型液晶性高分子、またはこれらの混合物などを用いることができる。なかでも主鎖型液晶性高分子を用いることが望ましい。なおこれら液晶性高分子を得る際に、結合形態などには特に制限はない。例えば主鎖に酸素、窒素などの原子が必ず含まれる必要はなく、全て炭素であることもあり得る。

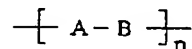
【0008】主鎖型液晶性高分子としては、例えばポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエステルイミド、ポリチオエーテルなどを例示することができる。上記主鎖型液晶性高分子としては、なかでもポリイミド、ポリエステルが合成の容易さなどのため好ましく用いられる。さらに S_{CA} 相を示す液晶性高分子について説明する。該液晶性高分子の具体的な一例としては、直線性の高い芳香族基などが

ら形成されるメソゲン部分と脂肪族鎖などから形成される屈曲鎖部分とが交互に結合する主鎖型液晶性高分子を挙げることができる。メソゲン部分の構造としてはビフェニル、ターフェニルなどが代表例である。また屈曲鎖部分は直鎖状脂肪族基が代表的であり、特に主鎖に含まれる原子数が奇数であるものが望ましく用いられる。

【0009】以下に、本発明に用いることができる液晶性高分子を例示する。該高分子は一般式1のような化学構造を有する。

10 【0010】

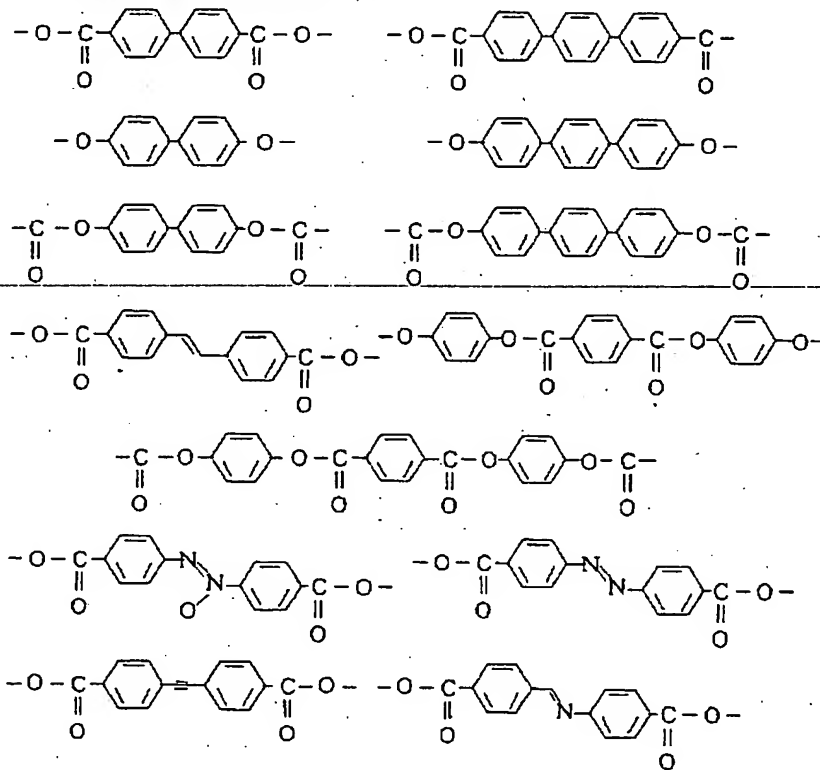
【化1】



ここで、Aはメソゲン部分であり、Bは屈曲鎖部分である。メソゲン部分の具体例としては、

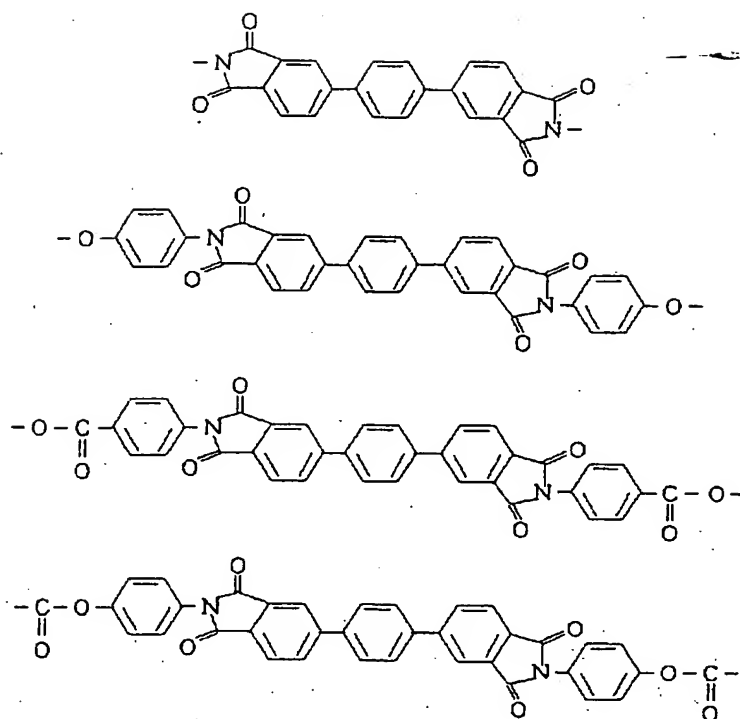
【0011】

【化2】



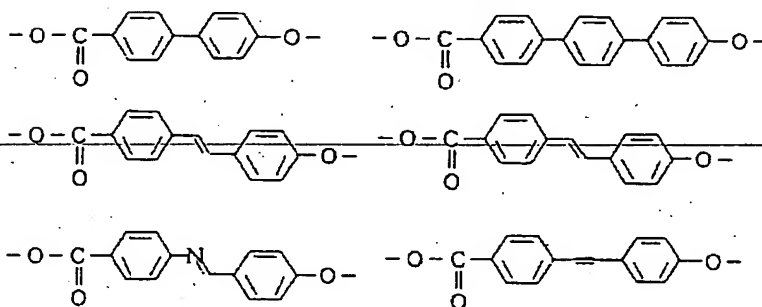
【0012】

【化3】



【0013】

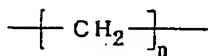
* * 【化4】



などを挙げる事ができる。また、屈曲鎖部分の具体例
としては、

※【0014】

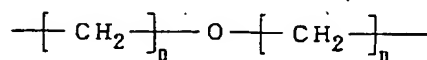
※【化5】



〔 nは2以上21以下の整数を表す。なお、【化2】または【化3】のメソゲン部分と組み合わせる場合、nは3以上21以下の奇数が好ましく、【化4】と組み合わせる場合には、nは2以上20以下の偶数が好ましい。 〕

【0015】

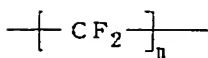
【化6】



(nは2から10の整数を表す。)

【0016】

【化7】



〔nは2以上21以下の整数を表す。なお、【化2】または【化3】と組み合わせる場合、nは3以上21以下の奇数が好ましい。〕

【0017】

【化8】



〔nは1以上10以下の整数を表す。〕

(nは1以上11以下の奇数を表す。)

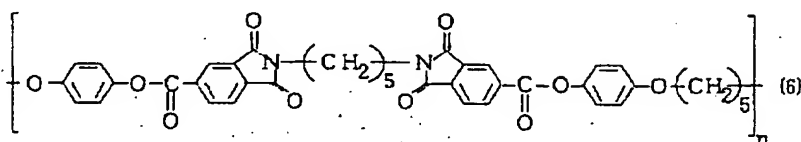
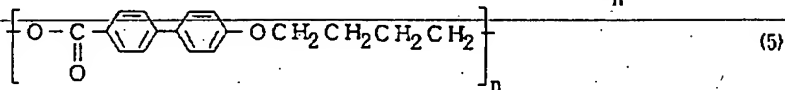
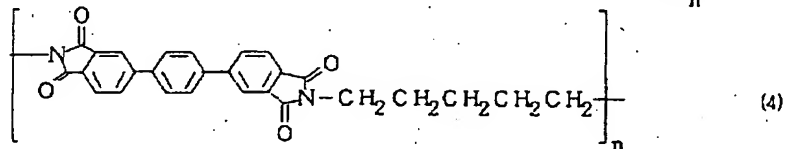
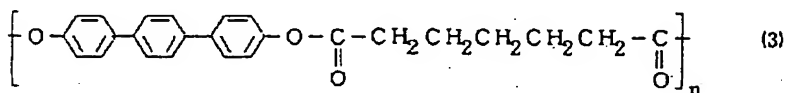
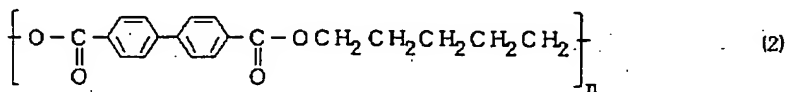
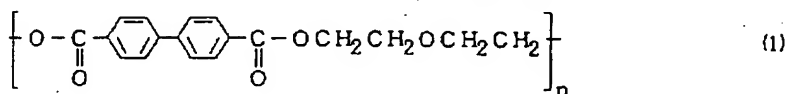
10 などを挙げることができる。より具体的にS_{CA}相を示す液晶性高分子としては、

【0018】

【化9】

【0019】

【化10】



などを挙げることができる。なお、本発明は上記例示に何ら限定されるものではない。

【0020】また上記液晶性高分子の合成法については特に制限はなく、公知の方法を採用することができる。例えばポリエステルの場合には、酸クロライド法、熔融重合法などにより合成することができる。熔融重合法を用いる場合には、必要であれば酢酸ナトリウム、オルトチタン酸エステルなどを触媒として共存させることもできる。該高分子の重合度は、例えばフェノールとテトラクロロエタン（重量比60：40）を溶媒として30℃において0.5g/dlの濃度でウペロー粘度計により測定する固有粘度により評価する。本発明に用いられる液晶性高分子としては、該固有粘度が通常0.05～5.0、好ましくは0.1～3.0の範囲である。

【0021】次に本発明の液晶性高分子フィルムの製造方法について説明する。本フィルムの製造においては、

フィルム化への成形工程と配向形成工程とを同時に行うこともできるし、別々に行うこともできる。例えば、アイソトロピック状態にある該液晶性高分子を延伸することでフィルム化すると同時にS_{CA}相構造（配向構造）を得ることが可能である。一方、一旦適当な方法によりフィルム化した後、該フィルム化物をアイソトロピック状態に轉移せしめ、次いで延伸操作を行ってもよい。この場合、フィルム化の成形方法には特に制限はなく、キャスト法、熔融押出法、圧延法など公知の方法を用いることができる。

【0022】ここで製造方法の一例を挙げると、通常S_{CA}相を示す液晶性高分子を、そのアイソトロピック状態を呈する温度領域において延伸処理を行い、その後冷却することにより製造される。アイソトロピック状態を呈する温度領域とは、フィルム原料とする液晶性高分子のアイソトロピック転移温度以上に加温した温度領域を意

味する。通常アイソトロピック転移温度から該転移温度プラス 100 度、好ましくは該転移温度プラス 50 度の温度領域である。なお延伸処理を行う温度領域がアイソトロピック転移温度以上であることは必ずしも必要としない。アイソトロピック転移温度以下において、例えば過冷却など非平衡状態において液晶状態が出現していない状態を呈する温度領域において延伸処理を行うこともできる。

【0023】延伸処理を行うに際して、該フィルムの自己保持性が十分であればフィルム単体で該処理を行ってもよい。また自己保持性が不十分であれば、適当な基板にフィルムを貼合して保持し、その保持した状態において延伸処理を行うこともできる。この時利用できる基板としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリイミドフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリエーテルスルホンフィルムなどを挙げることができる。また基板と該液晶性高分子フィルムは密着した状態であることが望ましい。上記保持する方法には、特に制限はない。例えば別々にフィルムを作製した後圧着などにより貼合する、基板フィルムに該液晶性高分子溶液を塗布した後乾燥する、などの方法を採用することにより基板に液晶性高分子フィルムを保持することができる。上記延伸処理した後、液晶性高分子を室温付近の温度まで冷却する。冷却手段としては水、ドライアイス、冷風などを用いて強制的に冷却することもできるが、通常、常温の空気にフィルムを接触させるだけで十分冷却される。

【0024】本発明フィルムのフィルム厚は、通常 0.01~100 μm 、好ましくは 0.1~50 μm である。一方、フィルム幅はフィルム厚の 3 倍以上、好ましくは 5 倍以上の幅を有すればよく、上限については特に制限されない。したがって例えば厚さ 1 μm 、幅 10 μm のような通常糸と称される形態も、本発明で言う液晶性高分子フィルムに含むものである。なおここで言うフィルム幅とは、延伸方向と直行する方向であることを念のため付言する。本発明の液晶性高分子フィルムを得る上で、このフィルム厚とフィルム幅との関係が該フィルムの液晶相構造（配向構造）を得るためには重要となる。この関係を満たさない場合には、均一な S_{ca} 相構造（配向構造）を得ることが困難となる。本発明の液晶性高分子フィルムは、その効果が損なわれる恐れがないのであれば、原料となる液晶性高分子に光架橋性モノマー、ラジカル開始剤、加硫剤などを添加して混合物とし、該混合物にて上記の如きフィルム成形工程、配向形成工程に供することができる。該混合物にて均一な S_{ca} 相構造（配向構造）を有するフィルムを得た後、 γ 線、紫外線などによる光照射、熱処理などによって架橋を行

い、それによりフィルム強度を高めることもできる。さらに該フィルム表面には、表面保護のためにオーバーコート層などを設けてもよい。

【0025】以上説明したように本発明の液晶性高分子フィルムは、 S_{ca} 相という特異な相構造（配向構造）を有する新たな液晶性高分子フィルムである。該フィルムは、 S_{ca} 配向から期待される光散乱特性、複屈折特性を利用することにより、従来に見られない有用な光学材料を構築することが可能となる。その一例としては、配向ベクトルが膜厚方向の成分を持つことを利用し、フィルム法線方向の屈折率を制御した光学的な二軸性フィルムが挙げられる。この時、一軸のみの延伸により二軸性フィルムが得られることが本発明の液晶性高分子フィルムの大きな特徴となる。また、本発明フィルムを伸縮させることにより屈折率楕円体構造を制御でき、これにより光センサー、光導波路の制御などに使用することができる。またメソゲン部に双極子モーメントを持つ基を導入することにより、圧電性、焦電性を付与し、光センサーなどの材料として使用することも可能となる。さらに、伸縮に伴う液晶相構造（配向構造）の変化を利用した力学材料などへの応用も可能となる。このように本発明の液晶性高分子フィルムは、様々な分野への応用の可能性を切り開くものであり、その有用性は大きなものである。

【0026】

【実施例】

（実施例 1）化 10（1）に記載の液晶性高分子を、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸ジメチルとジエチレングリコールをオルトチタン酸イソプロピルを触媒として熔融重縮合させることで得た。該高分子の固有粘度をフェノールとテトラクロロエタン（重量比 60 : 40）を溶媒として 30℃において 0.5 g/dl の濃度でウペローデ粘度計により測定したところ 1.3 dl/g であった。該液晶性高分子は、DSC 分析（Perkin Elmer DSC II 使用）の結果、昇温時に S_{ca} 相状態からアイソトロピック状態に転移するのは 199℃で、降温時には 180℃においてアイソトロピック状態から S_{ca} 相状態となることがわかった。上記液晶性高分子を押出延伸機を用い、230℃において 1 m/sec の速度で延伸し、幅 0.5 cm のフィルムを作成した。該フィルムの膜厚は 10 μm であった。該フィルムの液晶相構造（配向構造）を観察するために X 線回折による解析を行った。結果を図 3 から図 4 に示す。

【0027】図 3 の（a）は、X 線をフィルム側面から、張力方向に垂直にあてたときの X 線回折写真である。これより子午線方向にスメクチック層起因の回折像、赤道線方向に幅が広く、しかし明確にスプリットした回折像（交互にダイレクターがその方向を変える S_{ca} 相構造に特徴的な回折像）が観察された。また図 3 の（b）は、X 線をフィルム法線方向からあてたときの X

線回折写真である。(b)では、子午線方向にスメクチック層起因の回折像、赤道線方向に幅が広く、しかし一点に集まった回折像が観察された。さらに図3の(c)は、X線をフィルム側面から、張力方向と平行にあてたときのX線回折写真である。(c)からは、子午線方向のスメクチック層起因の回折像はもはや現れず、全方位に同等な円形の幅広い回折像が観察された。図4の

(a)は、X線をフィルム側面方向から、張力方向に垂直に照射し、回折角を一定にした場合における、方位角による回折強度の変化を測定した結果を示す。この結果、2本に分裂していることが観察された。また図4の(b)は、X線をフィルム法線方向から照射し、回折角を一定にした場合における、方位角による回折強度の変化を測定した結果を示す。この結果、分裂は観察されなかった。以上の結果より、該フィルムのC-ダイレクターはフィルムに垂直で張力方向を含む平面上にあり、図2に示すようにスメクチックCA相構造(配向構造)が固定化されたものであることが明らかとなった。

【0028】(実施例2) 実施例1と同じ液晶性高分子を用い、ダイリップ幅 $50\mu\text{m}$ のTダイを備えたエクストルーダーに仕込み、 230°C において $2\text{m}/\text{sec}$ の速度で熔融押し出し法により幅 2cm 、膜厚 $12\mu\text{m}$ のフィルムを作成した。該フィルムの相構造(配向構造)を観察するために実施例1と同様にX線回折による解析を行ったところ、図2に示すような配向構造を有していることが明らかとなった。

【0029】(実施例3) 化10(2)に記載の液晶性高分子を、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸ジメチルとペンタンジオールをオルトチタン酸イソプロピルを

触媒として熔融重縮合させることで得た。該液晶性高分子の固有粘度を実施例1と同様の方法にて測定したところ、 $1.4\text{dl}/\text{g}$ であった。上記液晶性高分子を用い、実施例1と同様に幅 0.5cm 、膜厚 $10\mu\text{m}$ のフィルムを作製した。該フィルムの配向状態を観察するために実施例1と同様にX線回折による解析を行ったところ、図2に示すような配向構造を有していることが明らかとなった。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】スメクチック液晶の S_C 相、 S_{CA} 相構造(配向構造)のモデル図

【図2】C-ダイレクターとフィルム平面とのなす角度(ϕ)が 90° の場合における本発明の液晶性高分子フィルムの液晶相構造(配向構造)モデル図

【図3】実施例1で得られたフィルムのX線写真

(a) X線をフィルム側面から、張力方向に垂直にあてたときのX線回折写真。

(b) X線をフィルム法線方向からあてたときのX線回折写真。

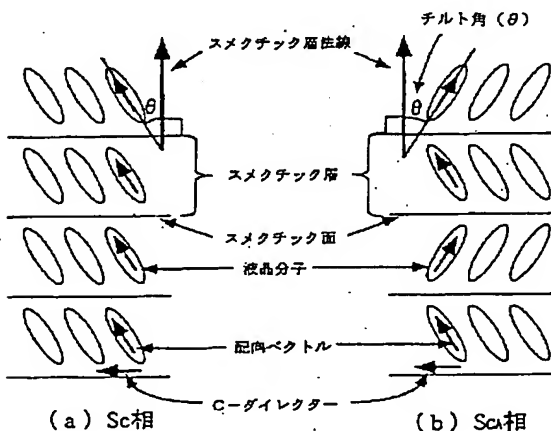
20 (c) X線をフィルム側面から、張力方向と平行にあてたときのX線回折写真。

【図4】実施例1で得られたフィルムの液晶相構造(配向構造)の解析結果

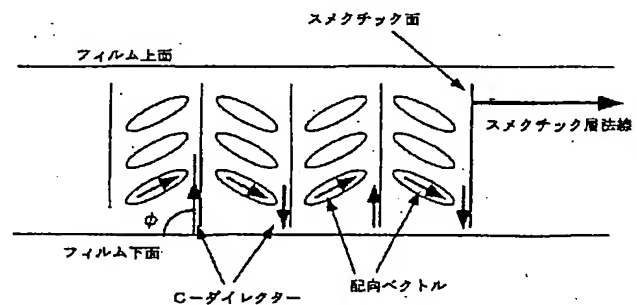
(a) X線をフィルム側面方向から、張力方向に垂直に照射し、回折角を一定にした場合における、方位角による回折強度の変化を示す。

(b) X線をフィルム法線方向から照射し、回折角を一定にした場合における、方位角による回折強度の変化を示す。

【図1】

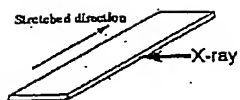


【図2】

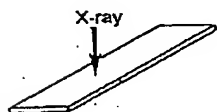


【図 3】

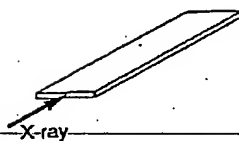
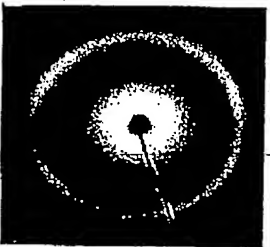
(a)



(b)



(c)



—【図 4】

